

STUDIUM DISTRIBUCE PRVKŮ V MOČOVÝCH KAMENECH TECHNIKOU LASEROVÉ ABLACE VE SPOJENÍ S HMOTNOSTNÍ SPEKTROMETRIÍ S INDUKČNĚ VÁZANÝM PLAZMATEM*

KATEŘINA PROKSOVÁ^a, KAREL NOVOTNÝ^a,
MICHAELA GALIOVÁ^a, TOMÁŠ VACULOVIC^b,
JAN KUTA^c, MONIKA NOVÁČKOVÁ^a a VIK-
TOR KANICKÝ^a

^a Laboratoř atomové spektrochemie, Ústav chemie, Příro-
dovědecká fakulta Masarykovy univerzity, Kotlářská 2,
611 37 Brno, ^b Středoevropský technologický institut, Ma-
sarykova univerzita, Kamenice 5, 625 00 Brno, ^c Centrum
pro výzkum toxických látek v prostředí, Přírodovědecká
fakulta Masarykovy univerzity, Kotlářská 2, 611 37 Brno
viktork@chemi.muni.cz

Došlo 30.6.11, přijato 8.12.11.

Klíčová slova: laserová ablace, hmotnostní spektrometrie
v indukčně vázaném plazmatu, LA-ICP-MS, biominerály,
močové kameny

Úvod

Urolitiáza je bolestivé onemocnění, jehož podstatou je tvorba močových kamenů ve vylučovacím ústrojí. Tato choroba postihuje v Evropě 5 až 10 % obyvatelstva a vyznačuje se častou recidivou, což podle statistických průzkumů znamená, že se opakuje do desíti let od prvního onemocnění až u poloviny případů¹. Vznik močových kamenů má řadu příčin, včetně metabolických poruch. Zvýšení koncentrace kationtů některých prvků (Ca, Mg, K) nebo aniontů (např. šťavelanů nebo fosforečnanů) v moči má za následek vylučování mikrokrytalů, které posléze vytvoří močový kámen. Vznik sraženin v moči závisí na pH a obsahu látek, které srážení potlačují¹. Proto je v souvislosti s tvorbou močových kamenů pozornost věnována právě sledování obsahu prvků v těle a jejich vlivu na biologické procesy.

Močové kameny jsou tvořeny anorganickými a organickými složkami. Anorganickou část představují „biokrystaly“, které jsou z fyzikálně-chemického hlediska totožné s krystaly v neživé přírodě. Organická část je tvo-

řena bílkovinami (především mukoproteiny a glykoproteiny), které vyplňují prostor mezi anorganickými krystaly^{2–4}.

Z mineralogického hlediska lze močové kameny rozdělit na šťavelany, fosforečnany či močany a jejich kombinace.

K identifikaci založené na zjištění struktury a elementárního složení močových kamenů se používá řada fyzikálně-chemických metod. Pro strukturní analýzu se uplatňuje zpravidla infračervená a Ramanova spektrometrie a rentgenová difraktoimetrie^{5,6}. Pro analýzu se připraví drcením a mletím homogenní práškový vzorek. Měření analytického signálu se provádí s lisovanou tabletou nebo přímo s práškovým vzorkem. Pro prvkovou analýzu jsou využívány roztokové metody s využitím atomové absorpční spektrometrie⁷ nebo metody hmotnostní či optické emisní spektrometrie v indukčně vázaném plazmatu. Společným rysem těchto metod je skutečnost, že se zkoumá homogenizovaný vzorek v pevném stavu nebo jako roztok a získá se tak pouze informace o průměrném prvkovém složení a zastoupení struktur (minerálů) v močovém kameni.

Pro poznání vzniku a růstu močových kamenů je důležitá historie ukládání vrstev materiálu v čase. Z tohoto důvodu je třeba doplnit informaci o průměrném mineralogickém a chemickém složení informací o prostorovém rozložení prvků a zejména minerálů. Pro mapování se používá technika laserové ablace ve spojení s hmotnostní spektrometrií s indukčně vázaným plazmatem (LA-ICP-MS), která byla uplatněna například při studiu prostorové distribuce prvků v otolitech⁸, zubech⁹ či právě močových kamenech¹⁰.

Cílem této práce bylo ověření možnosti použití metody LA-ICP-MS pro sledování prostorové distribuce prvků na řezech močových kamenů a určení mineralogického složení vzorků. V práci je také diskutována možnost využití liniového skenu a bodové analýzy pro prvkové mapování.

Experimentální část

Laserový ablační systém

Do plazmového výboje hmotnostního spektrometru je zaváděn aerosol, který je generován ze vzorků močových kamenů zářením pulzního laseru Nd:YAG s šířkou pulsu 4,2 ns. Laser je jádrem ablačního systému UP 213 (New Wave Research, USA), který pomocí kombinace generátorů vyšších harmonických frekvencí poskytuje záření na úrovni páté harmonické frekvence (213 nm). Toto záření je fokusováno na vzorek umístěný v ablační cele (SuperCell) o objemu 33 cm³. Systém je vybaven počítačem řízeným motorizovaným posuvem ablační cely v osách x/y/z. Povrch vzorku je snímán ve zvětšení kamerou (CCD) a zob-

* Tato práce byla úspěšně prezentována v soutěži O cenu firmy Merck 2011 za nejlepší studentskou vědeckou práci v oboru analytické chemie.

razován na monitoru.

Průtok nosného plynu (He) proudícího ablační celou je optimalizován na $1,0 \text{ dm}^3 \text{ min}^{-1}$. Nosný plyn s aerosolem je zaváděn z ablační cely do injektoru plazmové hlavice polyurethanovou hadicí o průměru 4 mm a délce 1 m. Před vstupem toku He s aerosolem do plazmové hlavice je přidáván do nosného plynu proud argonu o průtoku $0,6 \text{ dm}^3 \text{ min}^{-1}$.

ICP-MS

Aerosol je zaváděn do indukčně vázaného plazmového výboje hmotnostního spektrometru Agilent 7500ce (Agilent, Japonsko), který je vybaven kvadrupolovým analyzátozem, kolizně reakční celou a elektronovým násobičem sloužícím k detekci. Kolizně reakční cely je u přístroje Agilent 7500ce tvořena oktapolovým reakčním systémem. K odstranění polyatomických interferencí bylo využito heliového i vodíkového módu s průtoky $2,0 \text{ ml min}^{-1}$ He a $1,0 \text{ ml min}^{-1}$ H_2 .

Podmínky měření pro laserovou ablací s hmotnostní spektrometrií s indukčně vázaným plazmatem

Laserový ablační systém UP 213 umožňuje mapování povrchu ve dvou módech. Jeden mód spočívá v nepřerušované ablací s vhodnou opakovací frekvencí laserových pulsů při současném lineárním posunu vzorku optimalizovanou rychlostí. V průběhu ablace se tedy vzorek kontinuálně posouvá, obvykle po přímce. Cílem optimalizace je dosažení pokud možno minimálního překryvu jednotlivých stop laserového paprsku na povrchu vzorku (kráterů), který je jednou z příčin omezujících laterální rozlišení metody. Volba rychlosti posunu je však omezena minimální dobou potřebnou na měření signálů, zejména v případě skenujícího hmotnostního spektrometru při měření většího počtu isotopů. Druhou příčinou zhoršující laterální rozlišení je mrtvý čas spojený s velikostí objemu ablační cely. Tento tzv. liniový sken (*line scan*) je kompromisem mezi laterálním rozlišením a rychlostí pořízení mapy distribuce prvků. Plošná mapa se pak získá opakováním paralelních liniových skenů umístěných ve vhodné vzdálenosti od sebe. Ve srovnání s ablací prováděnou v diskrétních bodech rozmístěných v určité vzdálenosti od sebe (rastr) je liniový sken rychlejší a je vhodný zejména pro mapování větších ploch.

Prvkové mapování pomocí diskrétních bodů pravidelně rozmístěných ve vhodné vzdálenosti (rastr bodů) se provádí tak, že je nejprve ablatováno zvolené místo po optimální dobu a poté je vzorek posunut o požadovanou vzdálenost. Tento mód je označován v anglosaské literatuře jako „raster mode“. Mapování pomocí rastru bodů má lepší laterální rozlišení a poskytuje dostatečnou dobu pro měření i většího počtu isotopů. Doba ablace je však omezena zahlučováním kráteru, které způsobuje deformaci časového průběhu signálu i v případě homogenních vzorků. Močové kameny však představují složitý materiál z hlediska chemického složení, které se může měnit nejen

v rámci analyzované plochy, ale také dosažené hloubky během ablace. Doba ablace je volena podle počtu měřených isotopů a jejich integračních časů. Integrační čas se nastavuje podle obsahu prvku ve vzorku. Matriční prvky jsou měřeny s krátkým integračním časem ($\sim 0,01 \text{ s}$). U stopových prvků bývá čas delší ($\sim 0,1 \text{ s}$), aby zaznamenaný signál měl vyšší hodnotu intenzity. V případě, že každý isotope má být proměřen vícekrát, doba potřebná pro analýzu se dále zvyšuje. Mezi ablacemi jednotlivých bodů také vzniká další dostatečná časová prodleva pro vypláchnutí ablační cely nosným plynem. Měření v rastrovém módu klade větší nároky na čas, poskytuje však lepší laterální rozlišení.

V případě liniových skenů byla zvolena frekvence laseru 5 Hz s hustotou zářivé energie 7 J cm^{-2} . Vzorek byl posouván rychlostí $40 \text{ } \mu\text{m s}^{-1}$. Mapování bylo provedeno s průměrem laserového paprsku $65 \text{ } \mu\text{m}$ a jednotlivé linie byly umístěny ve vzdálenosti $100 \text{ } \mu\text{m}$.

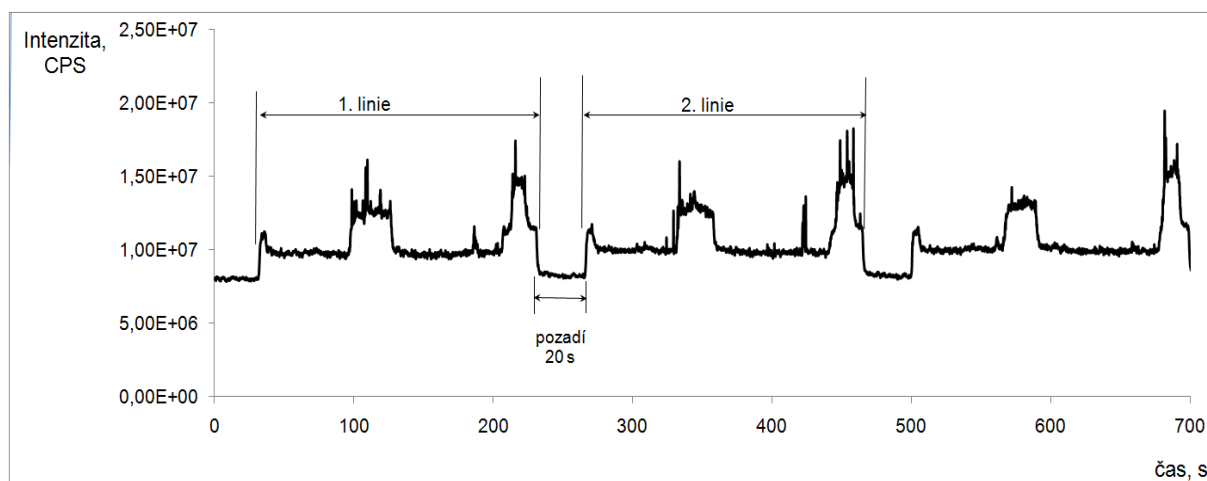
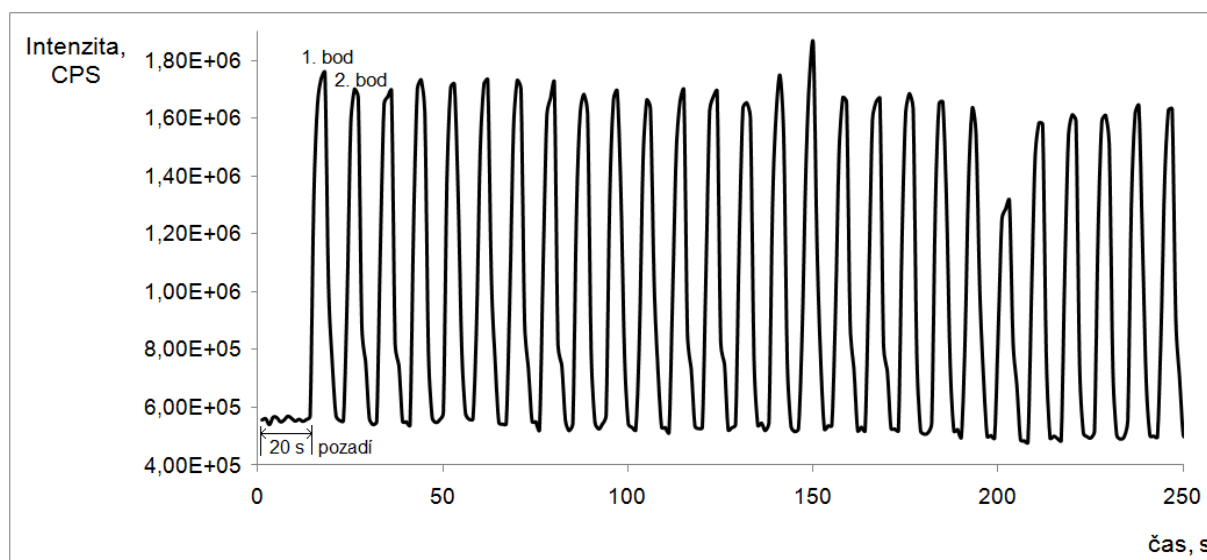
Mapování vzorků močových kamenů pomocí rastru bodů bylo provedeno s frekvencí laseru 10 Hz a průměrem laserového paprsku $65 \text{ } \mu\text{m}$. Ablace do daného bodu probíhala po dobu 6 s a mezi body byla zvolena časová prodleva 8 s pro vypláchnutí ablační cely a dostatečný pokles signálu. Vzdálenost mezi krátery v ose x i y byla $65 \text{ } \mu\text{m}$. Hustota zářivé energie byla nastavena na stejnou hodnotu jako v případě liniových skenů.

Vyhodnocování výsledků dosažených metodou LA-ICP-MS

Naměřená data jsou v podobě závislosti intenzity vybraných isotopů na čase. U prvkového mapování povrchu pomocí liniového skenu byla převedena závislost signálu intenzity vybraných isotopů na čase na signál odpovídající dané pozici na vzorku (obr. 1). Od každé hodnoty intenzity byla odečtena průměrná hodnota pozadí a vytvořena mapa rozložení daného isotopu na řezu (2D mapa).

Při použití módu rastru bodů je výstupem měření závislost intenzity na čase. Signál z hmotnostního spektrometru obsahuje celou řadu maxim, která musí být od sebe oddělena (obr. 2). Každé maximum odpovídá jednomu ablatovanému bodu. Problémy mohou nastat v oblastech, kde není analyzovaný prvek obsažen a místo maxim je patrný pouze signál odpovídající pozadí. V takovém případě musí být přesně určeno, kolik bodů se v takovém místě vyskytuje. Po oddělení a nalezení všech maximálních hodnot musí být proveden odečet průměrné hodnoty pozadí, které je zaznamenáváno před ablací každého bodu (obr. 2). Celý tento proces je aplikován na všechny isotopy, které jsou předmětem studie. Po získání čistého signálu isotopů je možné na základě vzdáleností kráterů vytvořit 2D mapu rozložení daného isotopu.

Distribuce prvků ve vzorcích 11560 a 11727 byly vytvořeny pomocí liniových skenů a mapován byl celý vzorek. Pro vzorek 10806 byl použit liniový sken i rastr bodů s přesně definovanou vzdáleností, aby nedocházelo k překrývání ablatovaných ploch, a tím ke zhoršení plošného rozlišení.

Obr. 1. Závislost intenzity isotopu ^{12}C na čase při ablaci liniovým skenem povrchu vzorku 11727Obr. 2. Závislost intenzity isotopu ^{12}C na čase při bodové analýze řezu vzorku 10806

Zpracovaná data byla použita pro tvorbu 2D map rozložení isotopů Ca, P, C, Mg, Sr na řezech močových kamenů, k tomuto účelu byl použit program GRAMS 32.

Elektronová mikrosonda

Jako srovnávací metoda byla použita elektronová mikrosonda Cameca SX 100. Analýzou byl získán procentuální obsah prvků. Měření bylo provedeno na pracovišti Ústavu geologických věd Přírodovědecké fakulty Masarykovy univerzity.

Elektronová mikrosonda (EMPA) je vybavena optickým mikroskopem a sestavena z pěti vlnově-disperzních a jednoho energiově-disperzního detektoru, detektoru zpět-

ně odražených elektronů, sekundárních elektronů a katodoluminiscenčního detektoru. Optický mikroskop je napojen na CCD kameru, kterou je možno pozorovat vzorek.

Podmínky měření byly následující: urychlovací napětí 15 keV, proud svazku 10 nA a průměr paprsku 7 μm .

Vzorky

Vzorky močových kamenů pocházejí ze sbírky prof. Ing. Petra Martince, CSc. z Ústavu geoniky AV ČR v Ostravě. Ze vzorku byla odebrána reprezentativní část pro analýzu infračervenou spektrometrií, kterou byly určeny hlavní složky močového kamene. Pro analýzu LA-ICP-MS technikou byl močový kámen rozříznut nejlépe přes krys-

Tabulka I

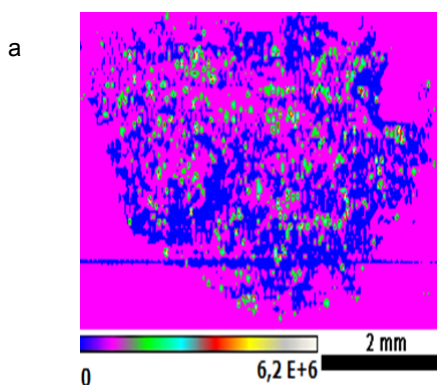
Mineralogické složení močových kamenů získané metodou infračervené spektrometrie

Číslo vzorku	Složení vzorku
11560	25 % dahllit [$\text{Ca}_5(\text{PO}_4\text{CO}_3)_3(\text{OH})$] 25 % amorfni apatit [$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$] 50 % whewellit [$\text{Ca}(\text{C}_2\text{O}_4)\cdot\text{H}_2\text{O}$]
11727	90 % whewellit [$\text{Ca}(\text{C}_2\text{O}_4)\cdot\text{H}_2\text{O}$] 10 % amorfni apatit [$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$]
10806	90 % kyselina močová [$\text{C}_5\text{H}_4\text{N}_4\text{O}_3$] 10 % whewellit [$\text{Ca}(\text{C}_2\text{O}_4)\cdot\text{H}_2\text{O}$]

talizační jádro, aby zastoupení přírůstových linií bylo kompletní. Polovina vzorku byla zalita do epoxidové pryskyřice. Analyzované vzorky močových kamenů a jejich mineralogické složení je shrnuto v tab. I.

Výsledky a diskuse

Distribuce prvků na řezu vzorku 11560 s oválným tvarem, světle béžovým zbarvením a vrostlými světlými krystaly byla získána ablací liniovými skeny. Tento vzorek je tvořen z 25 % dahllitem, 25 % amorfni apatitem a 50 % whewelitem. Z rozložení ^{12}C (obr. 3a) a ^{31}P (obr. 3b) lze pozorovat, že maximální hodnoty intenzity ^{31}P odpovídají minimálním hodnotám intenzity ^{12}C a naopak. Na základě mineralogického složení je možné usuzovat, že zvýšení intenzit ^{12}C v oblasti výskytu ve vzorku odpovídají přítomnosti šťavelanu vápenatého. Místa s nejvyšší intenzitou ^{12}C byla detegována v pryskyřici, kde je uhlík také obsažen. Zvýšení intenzity isotopu ^{12}C uvnitř vzorku je pravděpodobně způsobeno přítomností prasklin. Oblasti s maximálním signálem ^{31}P pak naznačují přítomnost fosforečnanu. Podle mineralogické analýzy se může jednat o dahllit nebo apatit, ale díky podobnému prvkovému složení není rozlišení těchto dvou fází pouze na základě laserové ablace jednoznačné.



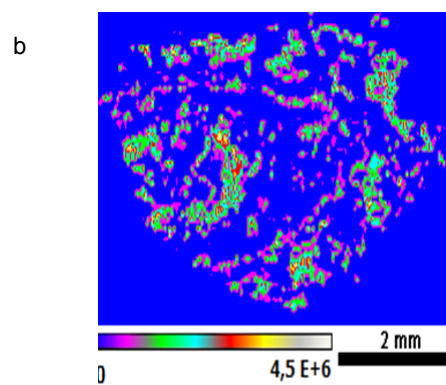
Prvkové mapování pomocí liniového skenu bylo také provedeno na řezu vzorku 11727 s hnědými úlomky a světlými krystaly. Z hlediska mineralogického složení se jedná o vzorek s 90 % šťavelanu vápenatého a 10 % amorfniho apatitu. Rozložení ^{12}C (obr. 4a) ukazuje vyšší podíl šťavelanu v analyzované ploše vzorku. Z korelace mezi ^{12}C (obr. 4a) a ^{44}Ca (obr. 4b) lze vyvodit, že je zde obsažen šťavelan vápenatý. Výjimkou jsou oblasti se sníženou intenzitou ^{44}Ca , kde vzorek není na povrchu nábrusu a močový kámen je tak pomyslně rozdělen na dvě části. Menší část močového kamene je tvořena také fosforečnanem, což potvrzuje distribuce ^{31}P . Nejvyšší hodnoty intenzit byly detegovány v malých oblastech. Na obr. 4d je jedna z oblastí vyznačená kruhem. Z 2D map lze potvrdit korelaci hořčíku (obr. 4c), stroncia (obr. 4e), sodíku (obr. 4f) s fosforem (obr. 4d). Může se jednat o směsný fosforečnan, kde jsou ionty Ca^{2+} nahrazovány jinými nebo ionty mohou tvořit samostatné minerály. Distribuce isotopů ^{24}Mg (obr. 4c), ^{88}Sr (obr. 4e) a ^{23}Na (obr. 4f) ukazuje tedy na jejich asociaci s fosforečnanem. Podobná asociace je pozorována i u ^{24}Mg a ^{88}Sr v oblasti šťavelanu.

Zvýšení intenzity měřených isotopů může být také způsobené rozdílnou tvrdostí a strukturou vzorku v daných místech. Ověření vyšší intenzity a tedy i vyššího obsahu

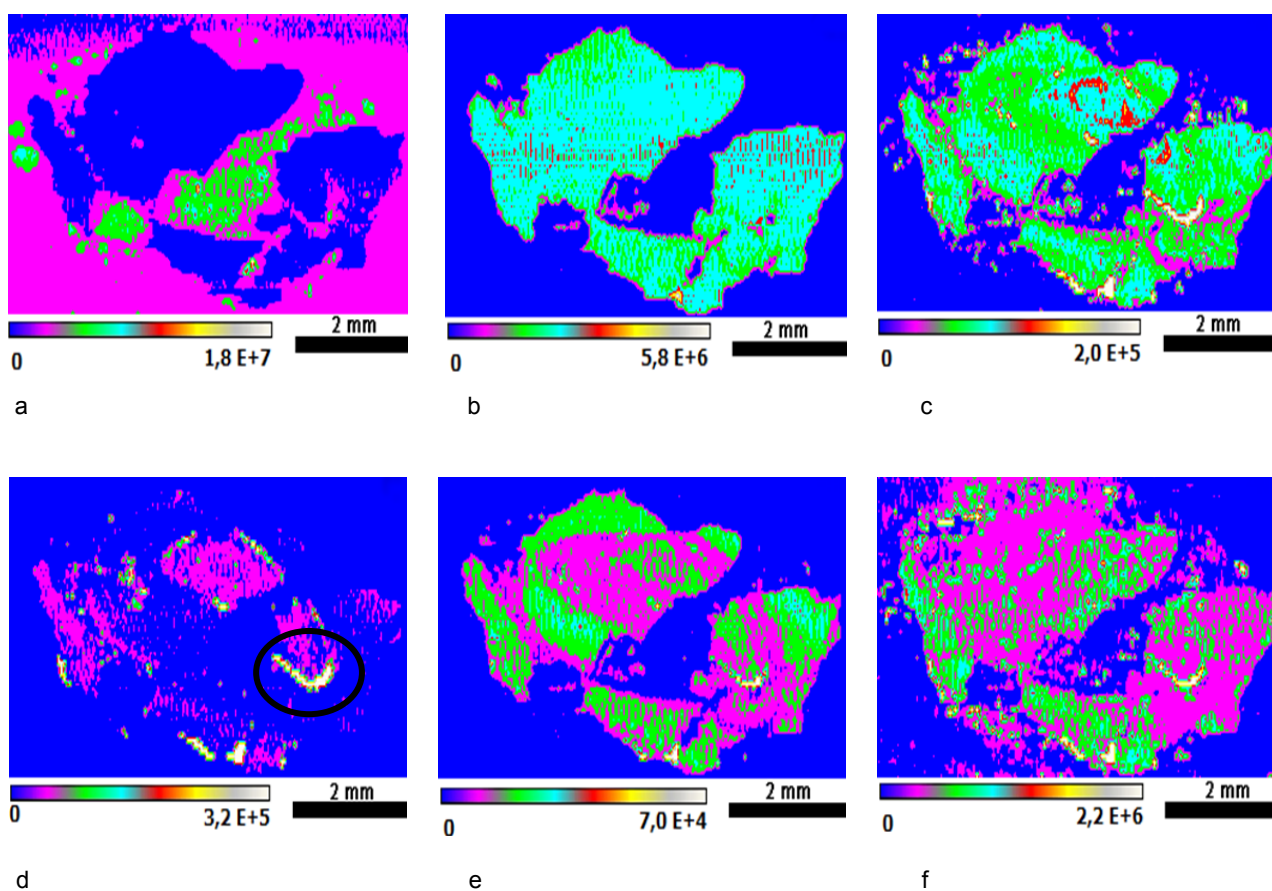
Tabulka II

Hodnoty obsahu prvků ve čtyřech bodech výbrusu vzorku 11727 (vyjádřené v hmotnostních procentech) stanovené měřením metodou EMPA

Prvek	Označení bodu [% m/m]			
	1	2	3	4
Na	0,44	0,56	0,96	neměřeno
Mg	0,22	0,26	0,44	0,03
Ca	29,18	27,74	33,18	28,78
K	0,07	0,08	0,12	0,03
P	14,03	13,6	17,67	0,37
Sr	< LOD	< LOD	0,05	0,04
Součet	76,52	74,16	92,01	41,59



Obr. 3. Distribuce isotopu a) ^{12}C , b) ^{31}P na povrchu vzorku 11560 po ablaci s liniovým skenem

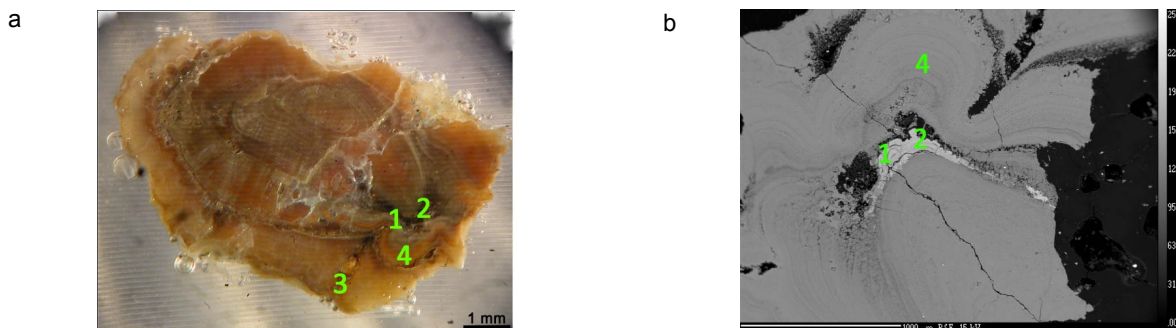


Obr. 4. Distribuce isotopů a) ^{12}C , b) ^{44}Ca , c) ^{24}Mg , d) ^{31}P , e) ^{88}Sr , f) ^{23}Na na povrchu vzorku 11727 po ablaci s liniovým skenem

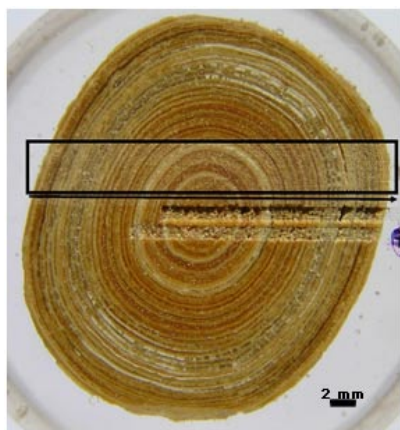
prvků v jednotlivých oblastech bylo provedeno metodou EMPA a tím mohla být potvrzena přítomnost šfavelanu a fosforečnanu.

Analýza vzorku 11727 metodou EMPA byla provedena ve 4 různých bodech (obr. 5a, 5b) tak, aby byla zahrnuta fosforečnanová i šfavelová fáze. Prvky byly vybrány s ohledem na možnost prokázání korelací pozorovaných

v mapách získaných pomocí LA-ICP-MS (viz tab. II). S výjimkou těchto prvků byly sledovány také obsahy prvků, které nebyly předmětem zájmu a nejsou tak zahrnuty do tab. II (Si, As, Al, Cl, Mn, Fe, Zn, V, F, S, Ba, Pb a O). Rozdílné fáze jsou patrné již ze snímku pořízeného pomocí zpětně odražených elektronů (obr. 5b). V bodech 1 a 2 byly zjištěny dvakrát nižší obsahy Na a Mg než v bodě 3.



Obr. 5. a) Místa analyzovaná elektronovou mikrosondou na řezu vzorku 11727, b) snímek povrchu vzorku 11727 získaný pomocí BSE



Obr. 6. Vzorek 10806 po ablaci s liniovým skenem

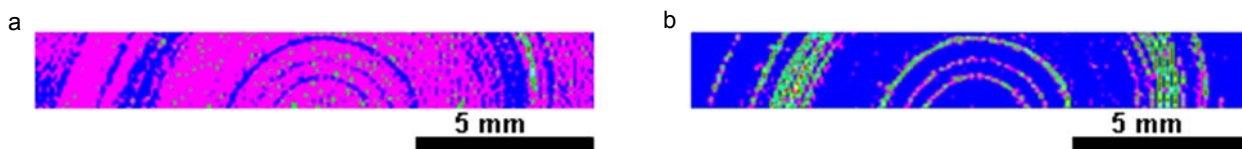
Zároveň v bodě 3 byl detegován vyšší obsah Ca až o 5 %. Ve všech případech se jedná podle obsahu P o fosforečnanovou fázi, ale suma všech prvků ukazuje na různý podíl OH^- a CO_3^{2-} skupin. Podle obsahu fosforu v bodě 4 lze usuzovat na přítomnost šřavelanu vápenatého jako hlavního minerálu. Dvakrát nižší intenzita signálu naměřená pomocí LA-ICP-MS metody v bodech 1 a 2 ve srovnání s intenzitami v bodě 3 není způsobena nižší ablační rychlostí, tj. menším množstvím ablatovaného materiálu, ale nižším obsahem fosforu, jak potvrzují výsledky EMPA.

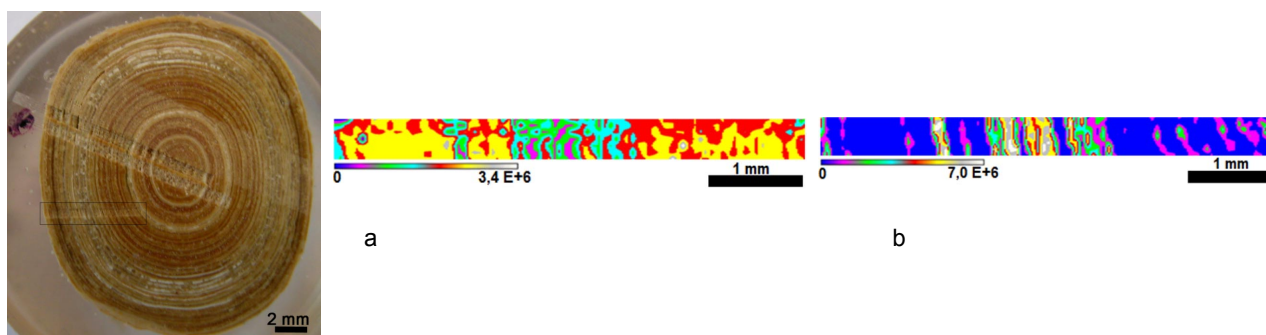
Močové kameny mohou být tvořeny kromě šřavelanu a fosforečnanu také kyselinou močovou a jejími solemi. Z důvodu porovnání byl pro další analýzu vybrán vzorek 10806, který obsahuje z 90 % kyselinu močovou a 10 % whewellit a apatit. Od ostatních vzorků se liší i strukturou, kdy při přípravě vzorku k analýze bylo přesně zachyceno krystalizační jádro a je patrné střídání vrstev jednotlivých minerálů, a to kyseliny močové a šřavelanu vápenatého (obr. 6). Tvar vzorku je oválný o velikosti 20×6 mm s hladkým povrchem a vyznačuje se zonalitou. Zbarvení kamene je světle žlutohnědé a kůra na další přírůstové zóně okrově hnědá. Liniový sken byl proveden přes středovou část podél celého řezu vzorku (obr. 6). Rozložení ^{12}C (obr. 7a) naznačuje obsah kyseliny močové v oblastech s vyšším signálem ^{12}C . Oblasti, kde dochází k poklesu intenzity signálu ^{12}C , korespondují s místy, kde je patrný nárůst signálu isotopu vápníku (obr. 7b). Ionty Ca^{2+} jsou

obsaženy pouze ve šřavelanu. Z distribuce těchto dvou prvků je tedy patrná zonalita močového kamene a jeho postupný růst. Velikost jednotlivých zón je však velmi malá (desítky μm v závislosti na zóně) a veškeré změny ve složení nemusí být díky liniovému skenu zaznamenány.

Z tohoto důvodu byla část vzorku ablatována podle předem nastaveného rastru bodů (obr. 8). Velikost bodu byla zvolena stejně jako v případě liniového skenu ($65 \mu\text{m}$) a jejich vzdálenost byla nastavena tak, aby se jednotlivé ablační krátery dotýkaly okrajovými částmi a tím byla minimalizována ztráta informací o prostorové distribuci prvků. Rozložení ^{12}C (obr. 8a) opět odhaluje oblasti s kyselinou močovou, a to především u okrajů ablačního rastru. Mapa isotopu ^{44}Ca ukazuje vhodnou volbu vzdálenosti kráterů při prvkovém mapování, protože odhaluje nejen přítomnost šřavelanu vápenatého, ale také jeho velmi jemnou strukturu (obr. 8b). Z distribuce isotopu vápníku je patrné, že šřavelanová fáze není souvislá, ale je prorostlá velmi úzkými vrstvami kyseliny močové, což také potvrzuje fluktuace signálu isotopu uhlíku. Procentuální obsah uhlíku v kyselině močové je o 20 % vyšší než u whewellitu.

Při porovnání režimu měření liniového skenu či bodové analýzy jsou patrné výhody i nevýhody obou metod. V případě liniového skenu je značnou nevýhodou překrývání ablatovaných bodů, kde při zvolených podmínkách (rychlost posunu vzorku $40 \mu\text{m s}^{-1}$) připadá 125 bodů na 1 mm vzorku a odpovídá překrytí ablačních kráterů z 88 %. Tím dochází ke zhoršení plošného rozlišení a mapa se jeví jako rozmytá (obr. 3a). Při zvýšení rychlosti posunu vzorku je minimalizováno překrytí jednotlivých ablačních kráterů, ale v závislosti na integračních dobách pro jednotlivé isotopy a jejich počtu může nastat zhoršení informace o jejich prostorovém rozložení v důsledku sekvencního měření signálů. U bodové analýzy je hlavním problémem velká časová náročnost jak měření, tak i vyhodnocování. Rozlišení u bodové ablaci je dáno rozměry kráterů a jejich vzdálenostmi. V případě nastavení vzdáleností tak, že body budou těsně vedle sebe bez překryvu, je možné zachytit i velmi jemnozrnnou strukturu močového kamene. Vzhledem k tomu, že jsou vzorky močových kamenů často rozměrově velké, pro mapování celého řezu se jeví jako vhodné celý vzorek ablatovat liniovým skenem. U ploch, které se vyznačují zajímavými asociacemi mezi prvky, je třeba zvolit bodovou analýzu a preferovat zlepšení plošným rozlišením.

Obr. 7. Distribuce isotopu a) ^{12}C , b) ^{44}Ca na povrchu vzorku 10806 po ablaci s liniovým skenem



Obr. 8. Vzorek 10806 po bodové ablaci. a) Distribuce isotopu ^{12}C , b) ^{44}Ca na povrchu vzorku 10806 po bodové ablaci

Závěr

Byly použity dva módy mapování, a to pomocí liniového skenu a bodové ablaci. Každá analýza má své výhody i nevýhody. Pro větší vzorky je z hlediska časové náročnosti vhodnější využití liniového skenu. V případě detekce jemné struktury je třeba dosáhnout vhodného plošného rozlišení a volit ablaci rastru bodů. Jednotlivé analytické úkoly musí být tedy řešeny v závislosti nejen na velikosti vzorku, ale také s ohledem na získání požadované informace a plošného rozlišení.

Pomocí LA-ICP-MS metody byly rozlišeny tři fáze (fosforečnan, šťavelan a kyselina močová) přítomné ve vzorcích močových kamenů a nalezeny asociace vybraných prvků podle změn signálu jejich isotopů.

Lze pozorovat korelace mezi Ca a C, která dokazuje na přítomnost whewellitů nebo weddellitů a korelace Ca a P na obsah apatitu. Byly zde potvrzeny i korelace mezi prvky Na a P, Sr a P, Mg a P a pravděpodobně se tedy jedná o prvky v asociaci s apatity. Výsledky byly potvrzeny měřením elektronovou mikrosondou.

Autoři děkují Grantové agentuře České republiky za podporu projektu GA203/09/1394 a Ministerstvu školství, mládeže a tělovýchovy České republiky za podporu výzkumného záměru MSM0021622412 a projektu ME08002 v programu KONTAKT.

Poděkování patří také Petru Martincovi za poskytnutí vzorků močových kamenů a analýzy infračervenou spektrometrií a Petru Gadasovi za pomoc při měření na elektronové mikrosondě.

LITERATURA

1. Kasidas G. P., Samuelli C. T., Weir T. B.: *Ann. Clin. Biochem.* 41, 91 (2004).
2. Zvara V., Révusová V.: *Močové konkrementy*. Veda, Bratislava 1988.

3. Giachelli C. M., Steitz S.: *Matrix Biology* 19, 615 (2000).
4. Michalec Č.: *Močový sediment a močové konkrementy*. AVICENUM, Praha 1988.
5. Carmona P., Bellanato J., Escobar E.: *Biospectroscopy* 3, 331 (1997).
6. Tunney M. M., Bonner M. C., Keane P. F., Gorman S. P.: *Biomaterials* 17, 1025 (1996).
7. Perk H., Serel T. A., Kosar A., Deniz N., Sayin A.: *Urol. Int.* 68, 286 (2002).
8. Campana S. E., Thorrold S. R.: *Can. J. Fish. Aquat. Sci.* 58, 30 (2001).
9. Lochner F., Appleton J., Keenan F., Cooke M.: *Anal. Chim. Acta* 401, 299 (1999).
10. Chaudhri M. A., Watling J., Khan F. A.: *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 271, 713 (2007).

K. Proksová, K. Novotný, M. Galiová, T. Vaculovič, J. Kuta, M. Nováčková, and V. Kanický (Department of Chemistry, Faculty of Science, Masaryk University, Brno; Central European Institute of Technology (CEITEC), Masaryk University, Brno; Research Centre for Toxic Compounds in the Environment (RECETOX), Masaryk University, Brno): **Study of Elemental Distribution in Urinary Stones by Laser Ablation Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry**

The title technique (LA-ICP-MS) is suitable for mapping of elemental distribution in urinary stones. Two ablation modes have been compared, namely line scan and raster of isolated ablation spots. The correlation between some elements made it possible to estimate the proportions of particular minerals in the urinary stones. The results will be used for comprehensive evaluation of the emergence and growth of urinary stones.